

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07065958 A**

(43) Date of publication of application: **10.03.95**

(51) Int. Cl.

H05B 33/22
C09K 11/06
H05B 33/14

(21) Application number: **05213168**

(22) Date of filing: **27.08.93**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:
FUJII TAKANORI
SANO KENJI
FUJITA MASAYUKI
HAMADA YUJI
SHIBATA KENICHI

(54) **ORGANIC EL ELEMENT**

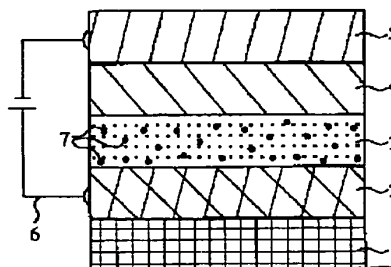
material which constitutes the later concerned.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

PURPOSE: To provide an organic EL element which reduces deterioration due to the heat or the accumulation of electric charges to be generated when the element is driven, i.e., which presents a long half time of brightness and good durability.

CONSTITUTION: An organic EL element concerned is at least so structured that an organic light emission layer 4 and an organic carrier conveyor layer 3 adjoining each other and forming an interface are held by a hole implanting electrode 2 and an electron implanting electrode 5 in-between. The layer 3 on the hole implanting electrode side in the organic carrier conveyor layer 3 and the organic light emission layer 4 are doped with an organic substance 7 having a transmission min. level than that of the material which constitutes the layer 3, and/or the layer on the electron implanting electrode side in the organic carrier conveyor layer and the organic light emission layer are doped with an organic substance having a transmission belt minimum level than that of the material which constitutes the layer concerned 3, and/or valence electron belt maximum level than that of the



AF

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-65958

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/22

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

Z 9159-4H

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平5-213168

(22) 出願日

平成5年(1993)8月27日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 藤井 孝則

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 佐野 健志

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤田 政行

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

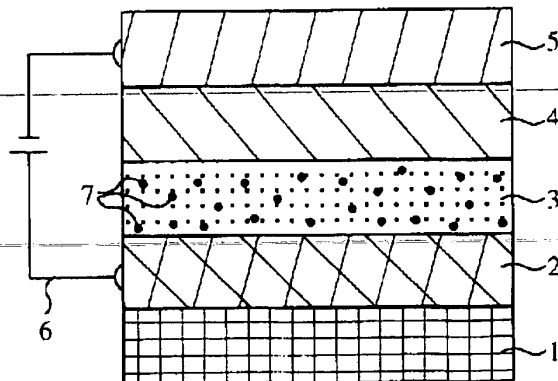
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【目的】 素子駆動時に発生する電荷の蓄積や熱による素子の劣化が少ない有機EL素子、すなわち輝度半減期が長く耐久性のある有機EL素子を提供することを目的とする。

【構成】 ホール注入電極2と電子注入電極5との間に、互いに接して界面を形成する有機発光層4と有機キャリア輸送層3とが、少なくとも挟持されてなる有機EL素子において、有機発光層4と有機キャリア輸送層3中のホール注入電極側の層3に、この層3を形成する材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質7をドーピングする、及び/または有機発光層と有機キャリア輸送層の中で電子注入電極側の層に、この層を形成する材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を有する有機物質をドーピングすることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と電子注入電極との間に、互いに接して界面を形成する有機発光層と有機キャリア輸送層とが、少なくとも挟持されてなる有機EL素子において、

前記有機発光層と前記有機キャリア輸送層中のホール注入電極側の層に、この層を形成する材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質をドーピングする、

及び／または前記有機発光層と前記有機キャリア輸送層の中で前記電子注入電極側の層に、この層を形成する材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を有する有機物質をドーピングすることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記有機キャリア輸送層が有機ホール輸送層であって、

この有機ホール輸送層に、前記有機ホール輸送層材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質をドーピングする、

及び／または前記有機発光層に、前記有機発光層材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を持つ有機物質をドーピングすることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。

【請求項3】 前記有機ホール輸送層材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質、

及び／または前記有機発光層材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を持つ有機物質が、蛍光物質であることを特徴とする請求項2記載の有機EL素子。

【請求項4】 前記有機ホール輸送層材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質が、前記有機ホール輸送層材料の価電子帯最高準位と同じか、またはより高い価電子帯最高準位を有し発光する、

及び／または前記有機発光層材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を持つ有機物質が、前記有機発光層材料の伝導帯最低準位と同じか、またはより低い伝導帯最低準位を有し発光することを特徴とする請求項3記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子に関し、特にその有機キャリア輸送層及び有機発光層の素材の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報機器の多様化にともなって、CRTより低消費電力で空間占有面積の少ない平面表示素子のニーズが高まる中、“EL素子”が注目されている。EL素子としては、素子を構成する材料により無機EL素子と有機EL素子が知られているが、無機EL素子は衝突型ELであって加速電子と発光中心との衝突による励起発光型であるのに対し、有機EL素子は注入型

であって、電子注入電極（陰極）から注入された電子とホール注入電極（陽極）から注入されたホールが発光層中で再結合することにより発光する。このような両者の発光原理の相違により、無機EL素子の駆動電圧が100～200Vであるのに対して、有機EL素子は5～20V程度の低電圧で駆動することができるという点で優れている。また、有機EL素子にあつては、蛍光物質を選択することにより三原色の発光素子を作成することができるので、フルカラー表示装置の実現が期待できる。

【0003】 有機発光層と有機キャリア輸送層を有する有機EL素子としては、3層構造と2層構造があり、典型的な3層構造（DH構造）は、ガラス基板上にホール注入電極（陽極）、有機ホール輸送層、有機発光層、有機電子輸送層及び電子注入電極（陰極）を順次積層したものであり、有機ホール輸送層、有機発光層、有機電子輸送層の3層接合を有するために3層構造と称される。

【0004】 また、典型的な2層構造（SH-B構造）は、図3に示すようにガラス基板1上にホール注入電極2、有機ホール輸送層13、有機発光層4、電子注入電極5を順次積層したものであり、有機ホール輸送層と有機発光層の2層接合を有し、有機電子輸送層を欠いている。一方、2層構造のSH-A構造は、ホール注入電極、有機発光層、有機電子輸送層、電子注入電極を順次積層したものであり、有機発光層と有機電子輸送層の2層接合を有し、有機ホール輸送層を欠いている。

【0005】 上記ホール注入電極としては、金やITO（インジウムスズ酸化物）のような仕事関数の大きな電極材料を用い、電子注入電極としてはMgのような仕事関数の小さな電極材料を用いる。また、上記有機ホール輸送層、有機発光層、有機電子輸送層には有機材料が用いられ、有機ホール輸送層はp型半導体の性質、有機電子輸送層はn型半導体の性質を有する材料が用いられる。また有機発光層は、SH-A構造ではn型半導体の性質、SH-B構造ではp型半導体の性質、3層構造（DH構造）では中性に近い性質を有する材料が用いられる。

【0006】 何れにしてもホール注入電極から注入されたホールと、電子注入電極から注入された電子が、発光層とキャリア輸送層（ホール輸送層または電子輸送層）の界面に近いところの発光層内で再結合して発光するという原理である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、有機EL素子は、上記のような利点を有する反面、解決すべき種々の技術的課題を抱えている。そのうち有機EL素子を実用化する上での最大の課題としてあげられているのが耐久性である。すなわち、従来の有機EL素子では、輝度の低下が速く、通常定電流駆動時の輝度半減期は数十時間程度と短かった。この劣化の原因は現在未解明であるが、一応の推測として有機発光層とキャリア輸送層との

境界付近に、キャリアすなわち電子やホール電荷が蓄積するためであると考えられる。

【0008】あるいは、劣化の原因として素子の駆動時に発生する熱によって、各層の結晶が成長するなど分子間の構造が変化し、劣化がおこるという推測もある。本発明は以上の推測の下、素子駆動時に発生する電荷の蓄積や熱による素子の劣化が少なくなる工夫を施して、輝度半減期が長く耐久性のある有機EL素子を実現させたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、互いに接して界面を形成する有機発光層と有機キャリア輸送層とが、少なくとも挟持されてなる有機EL素子において、有機発光層と有機キャリア輸送層中のホール注入電極側の層に、この層を形成する材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質をドーピングする、及び／または有機発光層と有機キャリア輸送層の中で電子注入電極側の層に、この層を形成する材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を有する有機物質をドーピングすることを特徴とする。

【0010】請求項2の発明は、請求項1の発明に対して、前記有機キャリア輸送層が有機ホール輸送層であって、この有機ホール輸送層に、前記有機ホール輸送層材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質をドーピングする、及び／または前記有機発光層に、前記有機発光層材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を持つ有機物質をドーピングすることを特徴とする。

【0011】請求項3の発明は、請求項2の発明に対して、有機ホール輸送層材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質、及び／または有機発光層材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を持つ有機物質が、蛍光物質であることを特徴とする。請求項4の発明は、請求項3の発明に対して、有機ホール輸送層材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質が、有機ホール輸送層材料の価電子帯最高準位と同じか、またはより高い価電子帯最高準位を有し発光する、及び／または有機発光層材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を持つ有機物質が、有機発光層材料の伝導帯最低準位と同じか、またはより低い伝導帯最低準位を有し発光することを特徴とする。

【0012】

【作用】ホール注入電極と電子注入電極との間に有機発光層と有機キャリア輸送層が挟持された有機EL素子において、この有機EL素子の発光原理は、ホール注入電極から注入されたホールと、電子注入電極から注入された電子が、有機発光層と有機ホール輸送層の界面近傍の有機発光層内で再結合する際に、有機発光層が蛍光を発

光するということができる。このような発光の機構にしたがって、本発明の構成による有機EL素子の作用を図を用いて説明する。

【0013】図4は、このEL発光素子の作用を説明するための概念図であり、左右方向はEL発光素子の積層方向の位置を示し、上下方向は各層材料の伝導帯および価電子帯のエネルギー準位を示している。また、図4

(A)は有機ホール輸送層と有機発光層を有する2層構造の有機EL素子30を、図4(B)は有機発光層と有機電子輸送層を有する2層構造の有機EL素子40をあらわしている。

【0014】有機EL素子30は、図4(A)においては、左から右にホール注入電極31、有機ホール輸送層32、有機発光層33、電子注入電極34が順に形成されており、有機ホール輸送層32と有機発光層33の間には界面35が形成されている。また図中、31aはホール注入電極31のフェルミ準位を、32a・32bはホール輸送層32の伝導帯最低準位と価電子帯最高準位を、33a・33bは有機発光層33の伝導帯最低準位と価電子帯最高準位を、34aは電子注入電極34のフェルミ準位をそれぞれ示している。

【0015】有機ホール輸送層32の伝導帯最低準位32aは、有機発光層33の伝導帯最低準位33aよりも高いため、電子注入電極34から注入されて有機発光層33内に有機ホール輸送層32の方向(図中左方向)へ進んだ電子がさらに界面35を乗り越えて有機ホール輸送層32に入り込むためには、エネルギー準位の障壁35aを越えなければならない、そのため有機発光層33内の界面35付近にはこの電子が蓄積されと考えられる。

【0016】また、有機発光層33の価電子帯最高準位33bは、有機ホール輸送層32の価電子帯最高準位32bよりも低いため、ホール注入電極31から注入されて有機ホール輸送層32内に有機発光層33の方向(図中右方向)へ進んだホールがさらに界面35を乗り越えて有機発光層33に入り込むためには、エネルギー準位の障壁35bを越えなければならない、そのため有機ホール輸送層32内の界面35付近にはこのホールが蓄積されと考えられる。ここで、有機発光層33を効率的に発光させるために、上記電子とホールの結合の大部分が有機発光層33内で起こるように、上記電子が障壁35aを越えるよりも、上記ホールが障壁35bを越える方が越えやすいように構成されている。したがって、有機ホール輸送層32内の界面35付近でのホールの蓄積は比較的少ない。

【0017】一方、有機EL素子40は図4(B)においては、左から右にホール注入電極41、有機発光層42、有機電子輸送層43、電子注入電極44が順に形成されており、有機発光層42と有機電子輸送層43との間には界面45が形成されている。また図中、41aは

5

ホール注入電極 41 のフェルミ準位を、42a・42b は有機発光層 42 の伝導帯最低準位と価電子帯最高準位を、43a・43b は有機電子輸送層 43 の伝導帯最低準位と価電子帯最高準位を、44a は電子注入電極 44 のフェルミ準位をそれぞれ示している。

【0018】有機発光層 42 の伝導帯最低準位 42a は、有機電子輸送層 43 の伝導帯最低準位 43a よりも高いため、電子注入電極 44 から注入されて有機電子輸送層 43 内を有機発光層 42 の方向（図中左方向）へ進んだ電子がさらに界面 45 を乗り越えて有機発光層 42 に入り込むためには、エネルギー準位の障壁 45a を越えなければならない、そのため有機電子輸送層 43 の界面 45 付近にはこの電子が蓄積されると考えられる。

【0019】また、有機電子輸送層 43 の価電子帯最高準位 43b は、有機発光層 42 の価電子帯最高準位 42b よりも低いいため、ホール注入電極 41 から注入されて有機発光層 42 内を有機電子輸送層 43 の方向（図中右方向）へ進んだホールがさらに界面 45 を乗り越えて有機電子輸送層 43 に入り込むためには、エネルギー準位の障壁 45b を越えなければならない、そのため有機発光層 42 の界面 45 付近にはこのホールが蓄積されると考えられる。ここで、有機発光層 42 を効率的に発光させるために、上記電子とホールの結合の大部分が有機発光層 42 内で起こるように、有機 EL 素子 40 において、上記ホールが障壁 45b を越えるよりも、上記電子が障壁 45a を越える方が越えやすいように構成されている。したがって、有機電子輸送層 43 内の界面 45 付近での電子の蓄積は比較的少ない。

【0020】このように、ホール注入電極と電子注入電極との間に有機発光層と有機キャリア輸送層を挟持した有機 EL 素子においては、駆動時に有機発光層と有機キャリア輸送層の界面付近にキャリアの蓄積がなされる。すなわち、電子注入電極側の層内の界面付近には電子が、ホール注入電極側の層内の界面付近にはホールが蓄積し、これが有機 EL 素子の劣化を引き起こす一つの要因になっていると考えられる。

【0021】このような電荷の蓄積がなぜ輝度を低下させるかという理由は分かっていないが、有機発光素子の連続発光における輝度の低下が、逆バイアスの印加により、ある程度回復することが学会（名古屋大 森他、第 50 回応用物理学会学術講演会（1989 秋）29P-ZP-7）で報告されており、このことから、キャリア輸送層と有機発光層を含む有機 EL 素子では、両層の界面付近における電荷蓄積が、輝度の低下にかなり寄与していると考えられる。

【0022】請求項 1 の発明による、有機発光層と有機キャリア輸送層中のホール注入電極側の層に、この層を形成する材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質をドーピングすることは、この有機物質が界面付近に蓄積された電子をトラップする作用を

6

なす。すなわち、電子が界面を越えてこの層に入り込むために乗り越えなければならなかった障壁を部分的に崩す作用とすることができる。

【0023】これを図 4 の（A）および（B）を使って説明すると、有機ホール輸送層 32 または有機発光層 42 に、有機物質 36 または有機物質 46 をドーピングすることによって、電子が界面 35 または界面 45 を越えて、有機物質 36 または有機物質 46 にトラップされる。すなわち界面 35 または界面 45 を電子が越えるために、乗り越えなければならなかった障壁 35a または障壁 45a が、部分的に崩されたということになる。

【0024】また同様に有機発光層と有機キャリア輸送層中の電子注入電極側の層に、この層を形成する材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を有する有機物質をドーピングすることにより、この有機物質がホールをトラップする作用をなす。すなわちホールが界面を越えてこの層に入り込むために乗り越えなければならなかった障壁を部分的に低くするという作用をなす。

【0025】これを図 4 の（A）および（B）を使って説明すると、有機発光層 33 または有機電子輸送層 43 に、有機物質 37 または有機物質 47 をドーピングすることによって、ホールが界面 35 または界面 45 を越えて、有機物質 37 または有機物質 47 にトラップされる。すなわち界面 35 または界面 45 をホールが越えるために、乗り越えなければならなかった障壁 35b または障壁 45b が、部分的に崩されたということになる。

【0026】以上のようなドーパントの作用は、いずれも界面付近に電荷が蓄積することを抑制する。請求項 2 の発明による、ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機発光層と有機ホール輸送層が挟持された有機 EL 素子において、有機ホール輸送層材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を持つ有機物質が有機ホール輸送層にドーピングされることは、この有機物質が電子をトラップし、電子が有機発光層の界面付近に蓄積するのを抑制する。また、有機発光層材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を有する有機物質をドーピングすることにより、この有機物質がホールをトラップし、ホールが有機ホール輸送層の界面付近に蓄積するのを抑制する。

【0027】請求項 3 の発明による、前記有機ホール輸送層材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質、及び／または前記有機発光層材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を持つ有機物質が蛍光物質であることは、請求項 2 の発明に対してさらに、この有機物質が電子とホールをトラップする際に蛍光を発する作用を有する可能性がある。

【0028】そして、この有機物質が発光する場合は、駆動時にキャリアの持つエネルギーが、熱エネルギーとして放出されていたものの内、その一部が光エネルギーに変換されることにもなるので、有機 EL 素子駆動時に

において発生する熱を低減するとともに、発光効率を向上させるという作用も有することになる。請求項 4 の発明による、前記有機ホール輸送層材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有する有機物質が、前記有機ホール輸送層材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を有する、及び／または前記有機発光層材料の価電子帯最高準位よりも高い価電子帯最高準位を持つ有機物質が、前記有機発光層材料の伝導帯最低準位よりも低い伝導帯最低準位を有することは、請求項 3 の発明に対して、これらの有機物質が発光するために必要な条件の一つを満たすということになる。ただし、これは発光するための十分な条件ではないので、これらの有機物質がこの条件を満たしているからといって、必ずしも発光するというわけではない。

【0029】これを図 4 (A) においてみると、有機物質 36 の価電子帯最高準位 36 b が、有機ホール輸送層 32 の価電子帯最高準位 32 b と同じか、またはより高くなければ有機物質 36 は発光せず、有機物質 37 の伝導帯最低準位 37 a が、有機発光層 33 の伝導帯最低準位 33 a と同じか、またはより低くなければ有機物質 37 は発光しないということになる。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

(実施例 1) 有機ホール輸送層に有機物質をドーピングする例。図 1 は、本発明の実施例 1 に係わる有機 EL 素子 A₁ の断面模式図である。この有機 EL 素子 A

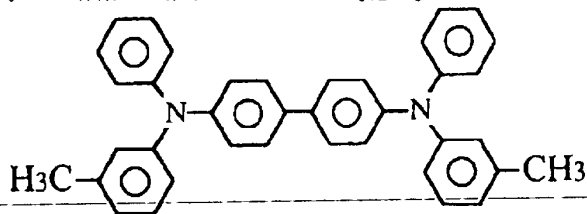
1 は、ガラス基板 1 上に、陽極 2 と、有機ホール輸送層 3 と、有機発光層 4 と、陰極 5 とが、ガラス基板 1 側から順に形成されてなるものであり、陽極 2 と陰極 5 には、それぞれリード線 6 が接続されており、電圧を印加できるようになっている。

【0031】陽極 2 はインジウムスズ酸化物 (ITO) 膜であってガラス基板 1 に被着されている。有機ホール輸送層 3 は、主材料が N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (以下 MTPD と称する) であって、これにドーパント 7 としてルブレン (単層蒸着膜の蛍光ピーク波長 570 nm) が 2wt% の濃度で含有されており、共蒸着によって陽極 2 上に 500 Å の厚さで形成されている。有機発光層 4 はトリス (8-キノリノール) アルミニウム (単層蒸着膜の蛍光ピーク波長 530 nm、以下 Alq₃ と称する) が真空蒸着によって 500 Å の厚さに形成され、陰極 5 はマグネシウム・インジウム合金が真空蒸着によって 2000 Å の厚さに形成されている。なお、この有機 EL 素子 A₁ の各層を製作するとき、蒸着時の真空度は約 10⁻⁵ Torr である。

【0032】ドーパント以外の構成は上記有機 EL 素子 A₁ と同一で、表 1 に示すドーパントを用いて有機 EL 素子 A₂ ~ A₇ を作製した。表 1 中、MTPD、Alq₃ および各ドーパントの構造は下記化 1 ~ 化 8 に示す。

【0033】

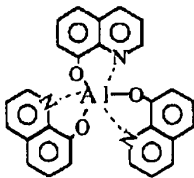
【化 1】



=N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス
(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル
-4,4'-ジアミン [MTPD]

【0034】

【化 2】

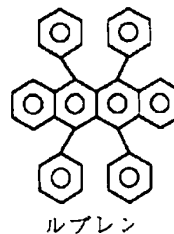


トリス(8-キノリノール)アルミニウム
[Alq₃]

【0035】

【化 3】

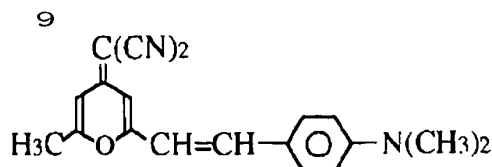
40



ルブレン

【0036】

【化 4】



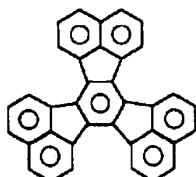
4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(
p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン [DCM]

【0037】

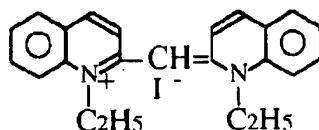
【化5】

【0038】

【化6】



デカシクレン



1-エチル-2-[(1-エチル-2(1H)-キノリリデン)メチル]
キノリニウム ヨージド [NK-757]

【0039】

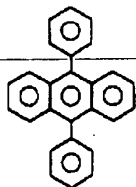
【化7】



ナフタセン

【0040】

【化8】



9,10-ジフェニルアントラセン [DPA]

【0041】(実施例2) 有機発光層に有機物質を
ドーピングする例

図2は、実施例2に係わる有機EL素子A₈の断面模式図である。実施例1と同じ機能を有する構成部分については同一の番号を付して説明を省力する。有機ホール輸送層13は、MTPDだけで形成されており、ドーパントは含まれない。有機発光層14は主材料がA1q

3で、これにドーパント17としてデカシクレン(上記化5に示される)が1wt%の濃度でドーピングされている。それ以外の構成は、実施例1の有機EL素子A₁~A₇と同様である。

【0042】(比較例) ドーピングしない従来例

図3は、比較例に係わる有機EL素子X₁の断面模式図である。実施例1と同じ機能を有する構成部分については同一の番号を付して説明を省力する。有機EL素子X₁は、有機ホール輸送層13がMTPDのみで形成されている以外は実施例1の有機EL素子A₁~A₇と同様に形成されている。

【0043】[実験] 上記実施例1と実施例2の有機EL素子A₁~A₈、および比較例1の有機EL素子X₁について、10mA/cm²で定電流連続駆動させ、輝度の経時変化、輝度半減期、発光ピーク波長を調べた。表1の左半分はこの有機EL素子A₁~A₈および有機EL素子X₁の、有機ホール輸送層と有機発光層に使われた、主材料と各ドーパントについて、価電子帯最高準位と伝導帯最低準位を示し、表1の右半分は上記実験の結果を示すものである。

【0044】

【表1】

	有機EL素子符号	有機ホール輸送層				有機発光層			実験結果		
		材料名	価電子帯最高準位 (eV)	伝導帯最低準位 (eV)	材料名	価電子帯最高準位 (eV)	伝導帯最低準位 (eV)	材料名	連続駆動時の輝度半減期 (時間)	発光ピーク波長 (nm)	ドーバント発光有無
主材料	共通	MTPD	-5.4	-2.3	Alq3	-5.6	-2.8				
	A1	ルブレ	-5.4	-3.2	—	—	—	—	170	550	有
	A2	DCM	-5.4	-3.2	—	—	—	—	104	550	有
	A3	デカシケレン	-5.3	-2.8	—	—	—	—	110	540	有
	A4	NK-757	-5.1	-2.9	—	—	—	—	43	540	有
	A5	ナフタセン	-5.3	-3.0	—	—	—	—	68	530	無
	A6	Alq3	-5.6	-2.8	—	—	—	—	181	530	無
	A7	DPA	-5.7	-2.8	—	—	—	—	74	530	無
	A8	—	—	—	デカシケレン	-5.3	-2.8	—	48	520	無
	X1	—	—	—	—	—	—	—	21	530	—

ドーバント

【0045】ここにおいて、価電子帯最高準位と伝導帯最低準位の数値は、両者とも真空準位をゼロとし、次の測定方法によって求めた値である。

価電子帯最高準位の数値：イオン化ポテンシャルにマイナス記号を付けたもので、単層蒸着膜について光電子分光法により求めた。

伝導帯最低準位の数値：価電子帯最高準位にバンドギャップを加えたもので、バンドギャップはOno等の方法(J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 1895)に従い、単層蒸着膜の光吸収により求めた。

【0046】表1に示されるように、有機EL素子A1

40 ~A8 はいずれも有機EL素子X1よりも連続駆動時の輝度半減期が長くなっており、耐久性が向上したことを示している。また、有機EL素子A1~A5は、有機ホール輸送層に使われたドーバントの価電子帯最高準位が有機ホール輸送層主材料のMTPDの価電子帯最高準位よりも高く、この中で有機EL素子A1~A4はドーバントが発光するが、有機EL素子A5のようにドーバントが発光しない場合もあることがわかる。

【0047】一方、有機EL素子A6・A7は、有機ホール輸送層に使われたドーバントの価電子帯最高準位が有機ホール輸送層主材料のMTPDの価電子帯最高準位

50

よりも低いので、ドーパントが発光しない。なお上記実施例 1・2 の有機 EL 素子 A₁ ~ A₈ にドーパントとして使われた有機物質は、すべて蛍光物質であるが、本発明の請求項 1 記載の有機物質は、蛍光物質には限らない。

【0048】(実施例 3) ドーパントの濃度を変える例。実施例 1 の有機 EL 素子 A₁ において、有機ホール輸送層にドーピングするドーパント (ルブレ) の濃度だけを 0 wt%、1 wt%、2 wt%、5 wt%、10 wt% と変化させて有機 EL 素子を構成し、その各有機 EL 素子について、上記実験と同様に連続駆動時の輝度半減期を測定した。

【0049】その結果、表 2 に示されるように、ドーパントの濃度が 1 wt%、2 wt%、5 wt% となるに従って輝度半減期は長くなっているが、10 wt% では短くなっている。この実施例の場合、ドーパントの濃度は 10 wt% 以下が望ましく、5 wt% が最も良好であることがわかる。

【0050】

【表 2】

ドーパントの濃度 (wt%)	連続駆動時の輝度半減期(時間)
0	21
1	55
2	170
5	189
10	26

【0051】(実施例 4) ドーピングする位置を変える例。実施例 1 の有機 EL 素子 A₆ において、有機ホール輸送層 (MTPD 層) にドーパント (A₁q₃) をドーピングする位置だけを変え、その他は実施例 1 と同様に次の有機 EL 素子 A₆ (a)・A₆ (b) を構成した。有機 EL 素子 A₆ は、有機ホール輸送層全体にドーピングした (厚さ 500 Å)。

【0052】有機 EL 素子 A₆ (a) は、有機ホール輸送層の陽極側半分だけにドーピングした (厚さ 250 Å)。有機 EL 素子 A₆ (b) は、有機ホール輸送層の有機発光層側半分にドーピングした (厚さ 250 Å)。また、実施例 1 の有機 EL 素子 A₁ において、有機ホール輸送層 (MTPD 層) に対してドーパント (ルブレ) 濃度を 10 wt% とし、ドーピングする位置を変え、その他は実施例 1 と同様に次の有機 EL 素子 A₁ (a)・A₁ (b) を構成した。

【0053】有機 EL 素子 A₁ (a) は、有機ホール輸送層全体にドーピングした (厚さ 500 Å)。有機 EL 素子 A₁ (b) は、有機ホール輸送層の有機発光層側半分にドーピングした (厚さ 250 Å)。この有機 EL 素子 A₆ (a)・A₆ (b) と A₁ (a)・A₁ (b) について、上記実験と同様に連続駆動時の輝度半減期を測定した。その結果、表 3 に示すように、ホール輸送層へドーピングする場合、ドーピング位置が有機発光層 (A₁q₃ 層) に接していることが輝度半減期向上に有効であるための条件であることがわかる。

【0054】

【表 3】

有機 EL 素子符号	ドーピング材料	ドーピング位置	連続駆動時の輝度半減期(時間)
X ₁		ドーピング無し	21
A ₆		有機ホール輸送層全体にドーピング(厚さ 500 Å)	181
A ₆ (a)	Alq ₃ (2%)	有機ホール輸送層の陽極側半分にドーピング(厚さ 250 Å)	6
A ₆ (b)		有機ホール輸送層の有機発光層側半分にドーピング(厚さ 250 Å)	46
A ₁ (a)	ルブレ (10%)	有機ホール輸送層全体にドーピング(厚さ 500 Å)	26
A ₁ (b)		有機ホール輸送層の有機発光層側半分にドーピング(厚さ 250 Å)	195

【0055】(実施例 5) 有機ホール輸送層と有機発光層の両方にドーピングする例。有機 EL 素子 A₉・A₁₀・A₁₁ は次のように構成されている。有機 EL 素子 A₉・A₁₀・A₁₁ の有機ホール輸送層は、主材料 MTPD

にルブレがドーピングされて形成されており、このルブレの濃度は有機ホール輸送層に対してそれぞれ 2 wt%・5 wt%・10 wt% である。また、有機発光層は主材料 A₁q₃ にルブレが 1 wt% の濃度でドーピングされ

形成されている。それ以外は実施例 1 の有機 EL 素子 A₁ と同様に、有機 EL 素子 A₉・A₁₀・A₁₁は構成されている。

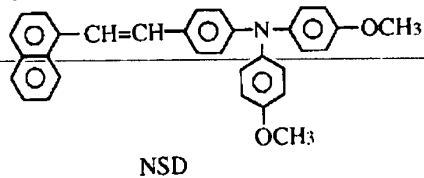
【0056】この各有機 EL 素子 A₉・A₁₀・A₁₁について、上記実験と同様に連続駆動時の輝度半減期を測定した結果を表 4 に示す。この結果、有機ホール輸送層へ

有機EL素子符号	有機ホール輸送層へのドーピング濃度(wt%)	有機発光層へのドーピング濃度(wt%)	連続駆動時の輝度半減期(時間)
X ₁	0	0	21
A ₁	2	0	170
A ₉	2	1	399
A ₁₀	5	1	175
A ₁₁	10	1	82

【0058】(その他の例)なお、上記実施例においては、有機ホール輸送層と有機発光層を有する 2 層構造の有機 EL 素子について示したが、有機発光層と有機電子輸送層を有する 2 層構造の有機 EL 素子についても同様に実施可能である。この場合、有機発光層の材料としては、下記化 9 に示される NSD および化 10～化 23 に示される PYR-1～PYR-14 などのホール輸送性材料を用いることができ、有機電子輸送層の材料としては下記化 24 に示される OXD-1、化 25 に示される OXD-7、化 26 に示される PBD などを用いることができる。

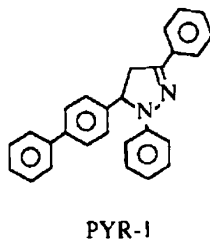
【0059】

【化 9】



【0060】

【化 10】



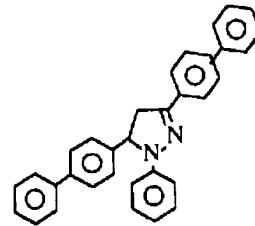
【0061】

【化 11】

のドーピングに、有機発光層へのドーピングを併用することが、輝度半減期の向上にさらに有効であることがわかる。

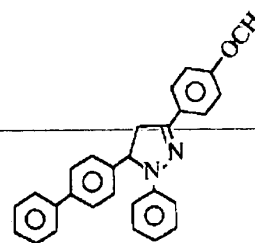
【0057】

【表 4】



【0062】

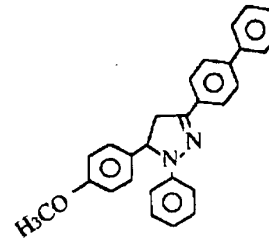
【化 12】



30

【0063】

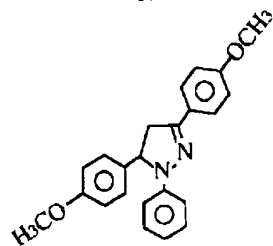
【化 13】



【0064】

50. 【化 14】

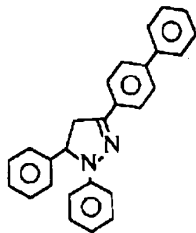
17



PYR-5

【0065】

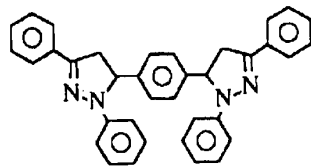
【化15】



PYR-6

【0066】

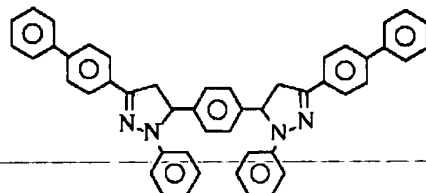
【化16】



PYR-7

【0067】

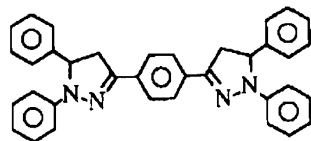
【化17】



PYR-8

【0068】

【化18】

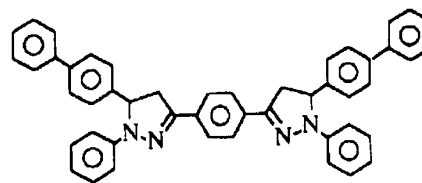


PYR-9

【0069】

【化19】

18

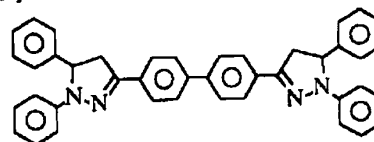


PYR-10

【0070】

【化20】

10

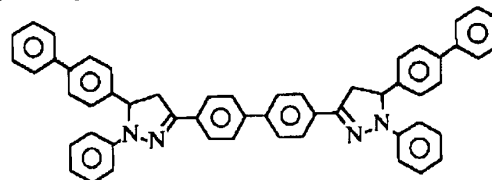


PYR-11

【0071】

【化21】

20

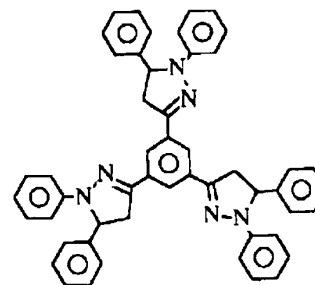


PYR-12

【0072】

【化22】

30

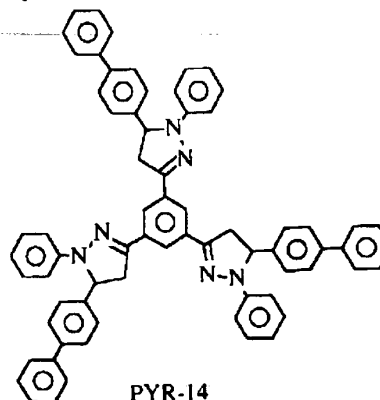


PYR-13

【0073】

【化23】

40

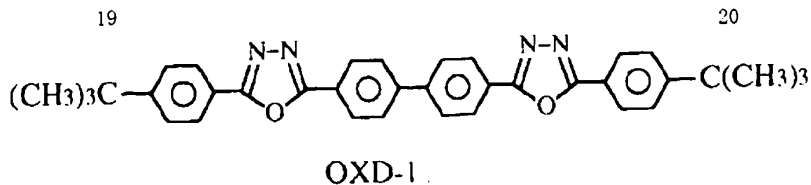


PYR-14

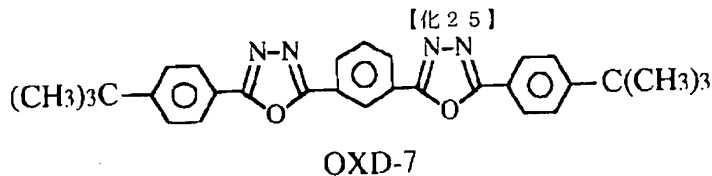
【0074】

【化24】

50

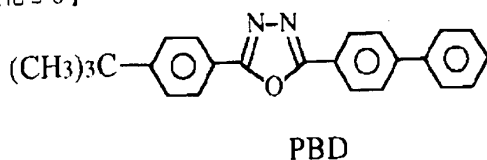


【0075】



【0076】

【化26】



【0077】有機発光層および有機電子輸送層にドーピングするドーパントは、有機発光層および有機電子輸送層の材料に応じて、上記実施例において使用したドーパントなどの中から選択することにより実施することができる。また、上記実施例では有機EL素子の構造が2層構造であるが、3層構造の有機EL素子についても同様にして実施は可能である。

【0078】

【発明の効果】以上の本発明によれば、発光特性が優れていて、且つ耐久性の優れた有機EL素子を提供することができる。また、このように有機EL素子の発光特性が優れ、耐久性が向上することにより、有機EL素子を

フラットディスプレイ、液晶用バックライトなどにおいても、従来よりさらに幅広い用途に使用することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係わる有機EL素子の断面模式図である。

【図2】実施例2に係わる有機EL素子A₈の断面模式図である。

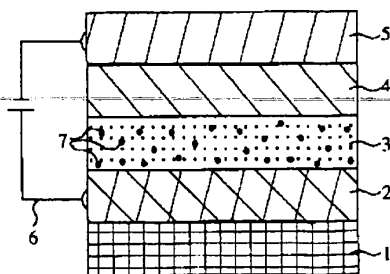
【図3】比較例に係わる有機EL素子X₁の断面模式図である。

【図4】本発明の有機EL素子の作用を説明するための概念図である。

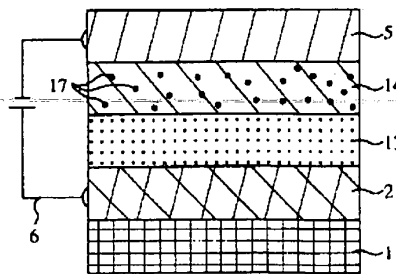
【符号の説明】

- 2 ホール注入電極
- 3 有機ホール輸送層
- 4 有機発光層
- 5 電子注入電極
- 7 ドーパント

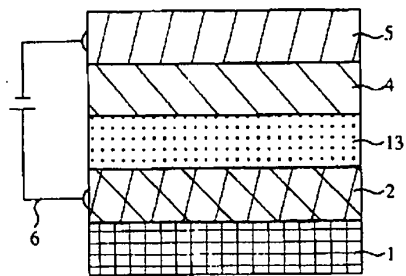
【図1】



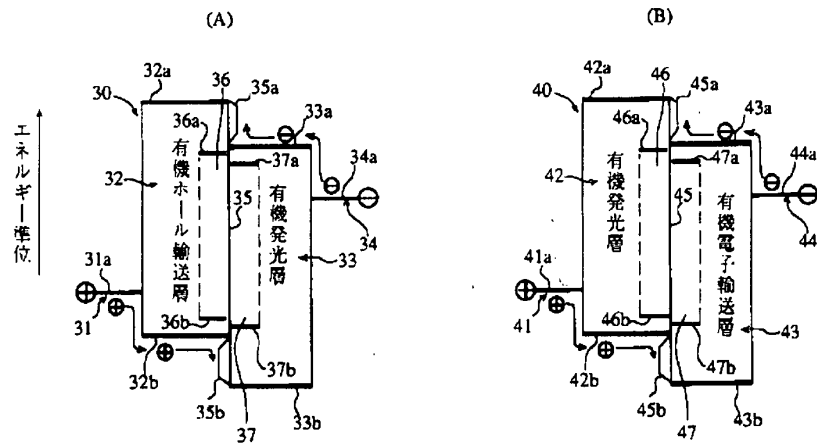
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72) 発明者 浜田 祐次

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株
式会社内

(72) 発明者 柴田 賢一

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株
式会社内